

磁性石墨烯气凝胶复合材料的制备及其性能研究

罗祖云,张嘉冰,蔡雨晴,刘昕悦,吕燕根*
(福州大学至诚学院,福建福州 350002)

摘要:针对石墨烯材料在吸波领域存在介电常数较大、阻抗匹配差等缺点,采用水热法调控石墨烯与 Fe_3O_4 的比例,制备一种兼具宽频带、轻质、高吸波性能的磁性石墨烯气凝胶复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$)。对复合材料的形貌、结构及吸波性能进行表征和分析,结果表明,该复合材料呈三维多孔结构, Fe_3O_4 纳米颗粒均匀负载在石墨烯表面;复合材料在较宽的频带上均表现出优异的吸波性能,且随着Fe质量的增加复合材料的吸波性能逐渐增强;当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加质量为0.42 g时,复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ 的 RL_{\min} 在15.6 GHz处达到-49.75 dB,厚度为3 mm时的有效吸收频带宽为7.12 GHz,具有良好的吸波性能。

关键词:氧化石墨烯;气凝胶;复合材料;吸波性能

中图分类号:TB430

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)07-0175-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.031

Preparation and properties of magnetic graphene aerogel composites

LUO Zu-yun, ZHANG Jia-bing, CAI Yu-qing, LIU Xin-yue, LV Yan-gen*
(Zhicheng College, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: In view of the shortcomings of graphene in the field of wave absorption, such as large dielectric constant and poor impedance matching, a kind of magnetic graphene aerogel composites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$) with wide band, light weight and high microwave absorption performance are prepared through using hydrothermal method to regulate the ratio of graphene to ferrosferric oxide. The morphology, structure and microwave absorption property of the composites are characterized and analyzed. It is indicated by the results that the composites have a three-dimensional porous structure, and ferrosferric oxide nanoparticles are uniformly loaded on the graphene surface. The composites exhibit excellent microwave absorbing property over a wide frequency band, and their microwave absorbing property increase gradually with the increasing Fe content. As the addition amount of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is 0.42 g, the RL_{\min} of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ composites reaches -49.75 dB at 15.6 GHz, and the effective absorption bandwidth of the composites are 7.12 GHz when the thickness is 3 mm, showing a good microwave absorption performance.

Key words: graphene oxide; aerogel; composite; microwave absorption property

二维片状的石墨烯以较高的比表面积、独特的热电传导功能和较高的介电损耗使其在军事武器、民用电子通讯设备等方面都具有广阔地应用前景^[1-4]。但单纯的石墨烯材料存在介电常数较大、磁损耗小等问题^[5-6],使其的吸波性能欠佳。通过结构设计,将石墨烯与铁、镍等磁性纳米粒子复合,得到的磁性石墨烯复合材料可以有效提高石墨烯材料的磁损耗,满足对于吸波材料“薄、轻、宽、强”的要求^[7-12]。目前,国内外制备磁性石墨烯复合材料的方法有很多,如 Xu 等^[13]通过水热法和原位热解法制备的磁性石墨烯气凝胶具有强吸收、结晶度高、可控性好、团聚程度轻等优点。Zhang 等^[14]采用溶剂热法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C/r\text{GO}$ 复合材料具有较好的

介电损耗和磁损耗,且颗粒分散均匀,但对温度、压力的控制较为严格。Maryam 等^[15]通过化学共沉淀制备得到 Gr/NiO 和 $\text{Gr}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 两种具有优异的机械稳定性和稳定的充放电循环的复合材料,该方法操作简单、反应条件稳定、合成周期短,但纳米颗粒容易发生团聚。Kiran 等^[16]运用溶胶-凝胶法制得铁氧体/石墨烯复合材料,该方法操作简便、磁性颗粒分散均匀、反应过程易于调控,但是其制备所需材料相对昂贵、耗时较长。因此,开发兼具成本低、绿色环保且具有较好的吸波性能的复合材料具有重要意义^[17-20]。

笔者利用水热法将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与氧化石墨烯在一定的条件下反应,调控Fe的量得到不同含铁量

收稿日期:2023-11-01;修回日期:2024-05-08

基金项目:福建省科技计划项目引导性项目(2023Y0008);福建省中青年教育科研项目(JAT210645);国家级大学生创新创业训练计划项目(202313470004);省级一流本科专业项目(ZJ2248);校级科教创新群体培育项目(ZCKC23002)

作者简介:罗祖云(1984-),男,博士,副教授,研究方向为纳米材料的制备及技术研究,luoji886113@163.com;吕燕根(1982-),女,硕士,副教授,研究方向为纳米材料的制备及技术研究,通讯联系人,fzu_lzy@163.com。

兼具磁损耗和介电损耗的磁性石墨烯气凝胶复合材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$), 通过多种分析手段对该复合材料的形貌、结构和吸波性能进行表征和研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 国药集团化学试剂有限公司生产; 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙二胺 ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), 广东光华科技股份有限公司生产。以上试剂均为分析纯。氧化石墨烯、去离子水, 实验室自制。

超声波清洗机 (KQ-250DR), 上海聚昆仪器设备有限公司生产; 集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-1), 常州市恒久仪器制造有限公司生产; 电热鼓风干燥箱 (DHG-9036A 型), 上海精宏实验设备有限公司生产; 冷冻干燥机 (ZQ-FD-1A-50), 上海争巧科学仪器有限公司生产; 扫描电子显微镜 (S-4800 型), 日本 Hitachi 公司生产; X 射线光电子能谱 (ESCALAB250 型), 美国 Thermo 公司生产; 傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet IS50), 美国 Thermo Fisher 公司生产; 矢量网络分析仪 (AV3629D), 中国电子科技集团第四十一研究所生产。

1.2 磁性石墨烯气凝胶复合材料的制备

在氧化石墨烯溶液中加入乙二胺及适量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在 180°C 进行反应, 然后通过冷冻干燥得到磁性石墨烯气凝胶复合材料。具体实验步骤: 称取一定量氧化石墨烯溶于 60 mL 去离子水中, 加入适量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并在常温下超声分散 60 min; 然后加入 3 mL 乙二胺, 置于磁力搅拌器上常温搅拌 20 min 后将溶液倒入特氟龙反应釜中, 在 180°C 下反应 14 h 后得到水凝胶, 将水凝胶放入乙醇溶液 [$V(\text{乙醇}):V(\text{水})=1:100$] 中浸泡 6 h。接着将水凝胶放入冰箱中预冷冻 24 h, 然后通过真空冷冻干燥得到磁性石墨烯气凝胶复合材料, 其中不同 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加质量 X 制得的石墨烯气凝胶记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-X$ (X 分别为 0、0.14、0.28、0.42、0.56), 以此类推, 其中未添加量 Fe 的气凝胶记为 GA。

1.3 材料表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对磁性石墨烯气凝胶复合材料的微观形貌进行表征。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品的表面化学组成进行表征。利用矢量网络分析仪对复合材料吸波材料性能进行分析。

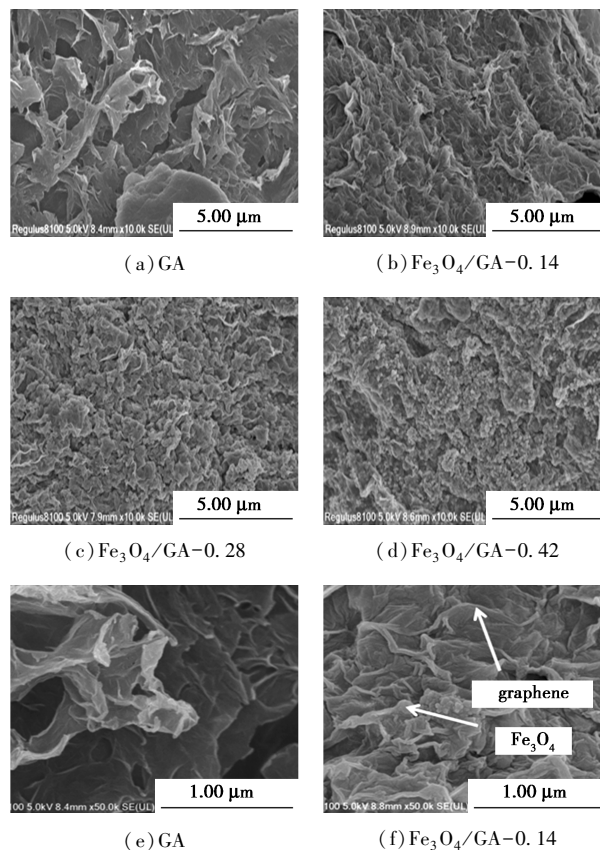
2 结果与讨论

2.1 石墨烯气凝胶宏观形态及其结构表征

石墨烯气凝胶复合材料的宏观形态均呈现出表面疏松, 内部具有较发达空隙的三维立体空间结构。 Fe_3O_4 颗粒在石墨烯表面的分布进一步增强了空隙结构, 随着 Fe_3O_4 质量分数的增加, 石墨烯气凝胶表面孔隙逐渐增多, 这种多孔的结构为电磁波的多重散射及吸收提供了更多的通道。但当 Fe_3O_4 质量分数太大时, 气凝胶呈现出较为坍塌的结构, 机械性能变差。石墨烯气凝胶复合材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$) 具有质轻的特性, 可以很容易地用花和枝叶来支撑, 具有较低的密度, 符合未来吸波材料低密度、质轻的要求。

2.1.1 扫描电子显微镜分析

利用 SEM 对复合材料表面的微观形貌进行分析, 如图 1 所示。由图 1(a)、图 1(e) 中可以看出, 石墨烯气凝胶 GA 呈半透明、有明显褶皱的三维多孔结构。而由图 1(b)~图 1(d) 中可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒的引入使得石墨烯表面变得更加蓬松, 层与层间距增大, 这是因为 Fe_3O_4 纳米颗粒的负载可以有效地降低石墨烯表面的团聚程度。由图 1(f)~图 1(h) 中可以看出, 随着 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加量的增



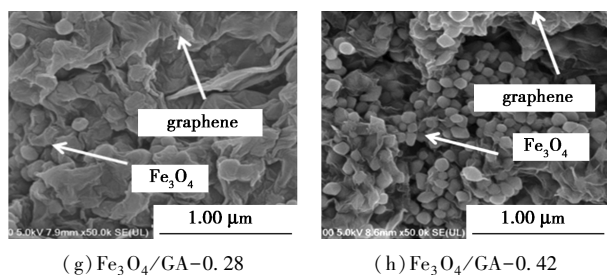
(g) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.28$ (h) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$

图1 石墨烯气凝胶复合材料 SEM 图

多,经还原后石墨烯表面负载的 Fe_3O_4 颗粒数量明显增多,且均匀地附着在石墨烯表面,增强了复合材料对电磁波的磁损耗性能。

2.1.2 傅里叶红外光谱分析

通过 FT-IR 对石墨烯气凝胶复合材料进行官能团及化学键检测,结果如图 2 所示。由图 2 可知,GA 在 1210 cm^{-1} 和 1570 cm^{-1} 处的吸收峰为石墨烯芳香环的 C=C 伸缩振动峰,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ 在 590 cm^{-1} 处出现 1 个吸收峰,该峰为 Fe_3O_4 的特征吸收峰,由此证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ 复合材料有 Fe_3O_4 的分子结构存在;在 3490 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Fe_3O_4 表面—OH 键的伸缩振动峰,这与 Fe_3O_4 负载在石墨烯表面的分子结构相符。

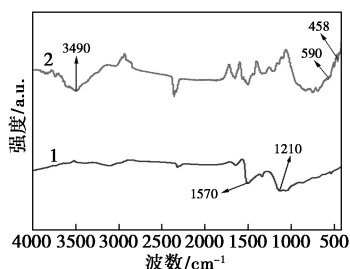
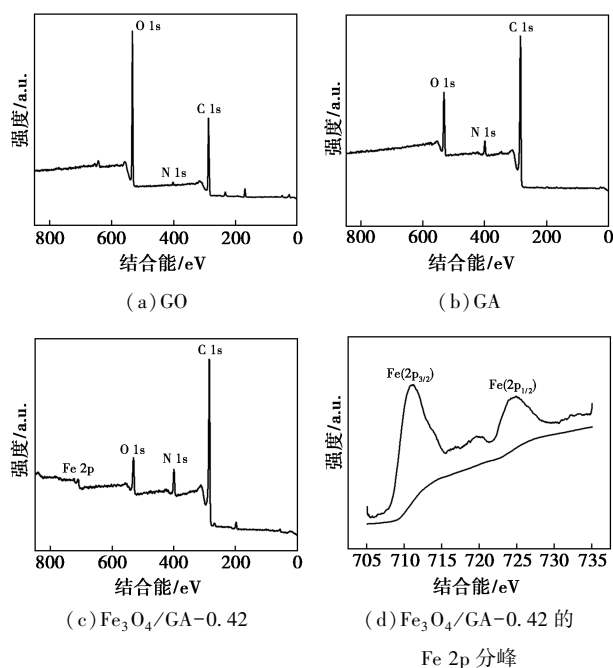
1—GA;2— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$

图2 石墨烯气凝胶复合材料的傅里叶红外光谱图

2.1.3 X 射线光电子能谱分析

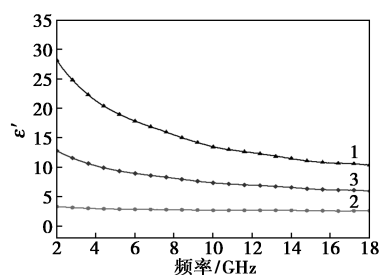
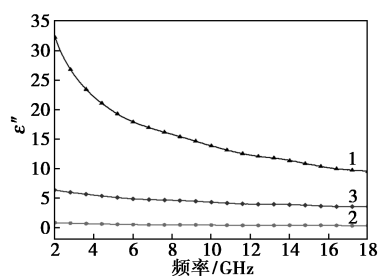
通过 XPS 对氧化石墨烯、石墨烯气凝胶复合材料的分子结构及化学组成进行了分析,结果如图 3 所示。由图 3(a)中可以看出,GO 具有较高 O1s 峰,而 GA 的 O1s 峰明显降低。由图 3(b)中可以看出, N1s 峰明显升高。由图 3(c)中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ 含有 Fe 元素,相比 GA 谱图在 720 eV 左右观察到 Fe 峰。由图 3(d)中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ 的 Fe 2p 在 712 eV 和 726 eV 处各形成了 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 两个能带,从而进一步证明了 Fe_3O_4 纳米颗粒成功地负载在石墨烯气凝胶上。

图3 GO、GA、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ XPS 谱图

2.2 磁性石墨烯气凝胶复合材料的电磁吸波性能

2.2.1 电磁参数分析

GA 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ 复合材料的复介电常数及复磁导率随频率的变化曲线如图 4 所示。由图 4(a)、图 4(b)可知,复合材料的复介电常数随频率的增大呈先下降后稳定的趋势,而 Fe_3O_4 与 GA 结合后,介电常数整体变小,主要原因是石墨烯具有较大的比表面,介电常数较大,而 Fe_3O_4 的加入使得材料的磁性增强,导致介电常数减小。随着 Fe_3O_4 负载量的增加,复合材料的复介电常数的实部和虚部都增加。由图 4(c)、图 4(d)可知,在较低频率范围内 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$

(a) 复介电常数实部 ϵ' (b) 复介电常数虚部 ϵ''

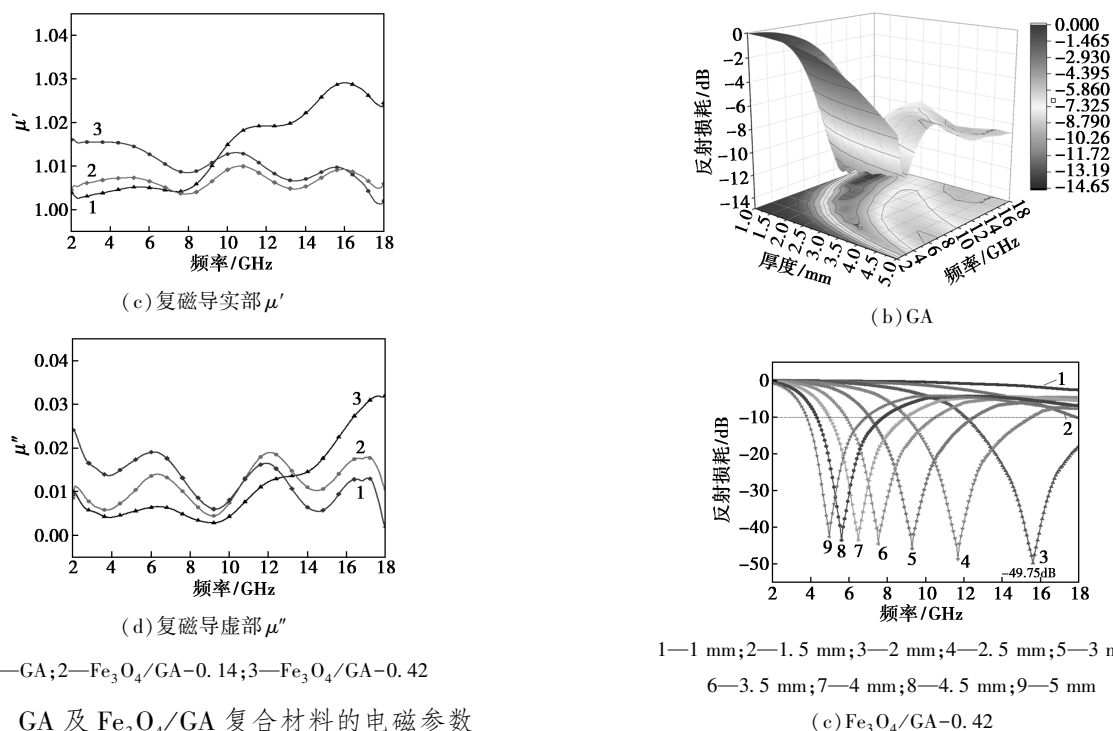
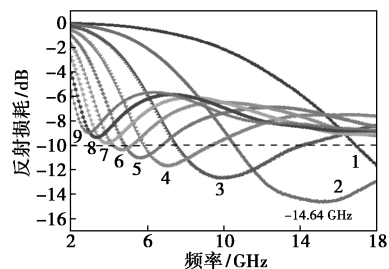


图 4 GA 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ 复合材料的电磁参数

GA-0.42 的 μ' 和 μ'' 值高于 GA, 说明 Fe_3O_4 的引入提高了复合材料的磁性能, 并在 2~12.9 GHz 内表现出良好的磁损耗性能。

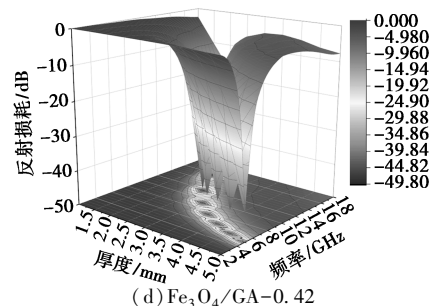
2.2.2 吸波性能分析

不同厚度的 GA 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ 复合气凝胶的计算反射损耗曲线如图 5 所示。由图 5 可知, GA 及复合气凝胶在较宽的频带上均对电磁波有吸收作用, 其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ 复合气凝胶的反射损耗明显强于 GA, 主要是 Fe_3O_4 的加入使得复合材料磁损耗加强。二者的反射损耗随着厚度的增大最大吸收频率逐渐向低频的方向转移, 吸收频带宽度也在逐渐的变小。从图 5(a) 中可以看出, GA 的最优反射损耗在 15.6 GHz 下为 -14.64 dB, 且当厚度为 2 mm 时, GA 的有效吸收频带宽为 6.4 GHz。从图 5(c) 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$ 在 15.6 GHz 下的最优反射损耗为 -49.75 dB, 有效吸收频带最宽为



1—1 mm; 2—1.5 mm; 3—2 mm; 4—2.5 mm; 5—3 mm;
6—3.5 mm; 7—4 mm; 8—4.5 mm; 9—5 mm

(a) GA



(d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}-0.42$

图 5 石墨烯气凝胶复合材料在不同厚度下的反射损耗

7.12 GHz。随着厚度的增加 RL_{\min} 逐渐向左偏移, 复合材料在低频范围内也表现出卓越的吸波性能, 故可以通过改变 Fe_3O_4 的含量和匹配厚度来调控吸波频带和反射损耗。

3 结论

石墨烯为介电损耗型吸波材料, 而 Fe_3O_4 为磁损耗型吸波材料, 将两者结合得到磁性石墨烯气凝胶复合材料并对其形貌及结构进行表征。结果表明, 磁性石墨烯气凝胶复合材料呈现三维疏松多孔的结构, Fe_3O_4 能均匀分布在石墨烯表面, Fe_3O_4 的引入使其的反射损耗和有效吸收频带宽得到了有效地提升, 使得该复合材料既具有介电损耗性能, 又具备磁损耗性能。该方法制备的复合材料在吸波方面展现出良好的应用潜力。

参考文献

- [1] Lei Feng, Peng Wei, Qiang Song, *et al.* Superelastic, highly conductive, superhydrophobic, and powerful electromagnetic shielding hybrid aerogels built from orthogonal graphene and boron nitride nanoribbons [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10):17049–17061.
- [2] Jiang Xinyue, Zhao Zhixi, Zhou Shengtai, *et al.* Anisotropic and lightweight carbon/graphene composite aerogels for efficient thermal insulation and electromagnetic interference shielding [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2022, 14(40):45844–45852.
- [3] Wang Xiangyu, Lu Yukai, Zhu Tao, *et al.* CoFe₂O₄/N-doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance microwave absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388:124317.
- [4] Zhang Yu, Xu Mingke, Wang Zhenguo, *et al.* Strong and conductive reduced graphene oxide-mxene porous films for efficient electromagnetic interference shielding [J]. *Nano Research*, 2022, 15(6):4916–4924.
- [5] Wang Yueyi, Sun Wenjin, Yan Dingxiang, *et al.* Ultralight carbon nanotube/graphene/polyimide foam with heterogeneous interfaces for efficient electromagnetic interference shielding and electromagnetic wave absorption [J]. *Carbon*, 2021, 176:118–125.
- [6] Zhang Yali, Ruan Kumpeng, Shi Xuetao, *et al.* Ti₃C₂T_x/rGO porous composite films with superior electromagnetic interference shielding performances [J]. *Carbon*, 2020, 175:271–280.
- [7] Gao Qiang, Tran Thomas, Liao Xiaojian, *et al.* Ultralight heat-insulating, electrically conductive carbon fibrous sponges for wearable mechanosensing devices with advanced warming function [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2022, 14(17):19918–19927.
- [8] Liu Dawei, Qiang Rong, Du Yunchen, *et al.* Prussian blue analogues derived magnetic FeCo alloy/carbon composites with tunable chemical composition and enhanced microwave absorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 514:10–20.
- [9] Ruiz-Perez F, Lopez-Estrada S M, Tolentino-Hernandez R V, *et al.* Carbon-based radar absorbing materials; A critical review [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7:100454.
- [10] Ma Yanfeng, Chen Yongsheng. Three-dimensional graphene networks: Synthesis, properties and Applications [J]. *National Science Review*, 2015, 2(1):40–53.
- [11] 耿佳琦, 门园丽, 刘晨, 等. 磁性石墨烯复合材料制备与应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(1):277–285.
- [12] Yao Lihua, Cao Wenqiang, Zhao Jiangguo, *et al.* Regulating bifunctional flower-like NiFe₂O₄/graphene for green EMI shielding and lithium ion storage [J]. *Materials Science and Technology*, 2022, 127:48–60.
- [13] Xu Dongwei, Yang Sen, Chen Ping, *et al.* Synthesis of magnetic graphene aerogels for microwave absorption by in-situ pyrolysis [J]. *Carbon*, 2019, 146:301–312.
- [14] Zhang Hongxia, Jia Zirui, Feng Ailing, *et al.* In situ deposition of pitaya-like Fe₃O₄@C magnetic microspheres on reduced graphene oxide nanosheets for electromagnetic wave absorber [J]. *Composites Part B Engineering*, 2020, 199:108261.
- [15] Maryam Khalaj, Sanaz Zarabi Golkhatmi, Arman Sedghi, *et al.* High-performance supercapacitor electrode materials based on chemical co-precipitation synthesis of nickel oxide (NiO)/cobalt oxide (Co₃O₄)-intercalated graphene nanosheets binary nanocomposites [J]. *Diamond & Related Materials*, 2021, 114:108313.
- [16] Kiran Mehmood, Atta Ur Rehman, Nasir Amin, *et al.* Graphene nanoplatelets/Ni-Co-Nd spinel ferrite composites with improving dielectric properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 930:167335.
- [17] Cao Xiaolong, Jiang Demin, Huang, Meiyang, *et al.* Iron oxide nanoparticles wrapped in graphene aerogel composite: Fabrication and application in electro-fenton at a wide pH [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2020, 587:124269.
- [18] Yu Qi, Wang Yiyi, Chen Ping, *et al.* Reduced graphene oxide-wrapped super dense Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced electromagnetic wave absorption properties [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(6):845.
- [19] Li Wanxi, Liu Yanyun, Guo Fang, *et al.* Self-assembly sandwich-like Fe, Co, or Ni nanoparticles/reduced graphene oxide composites with excellent microwave absorption performance [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562:150212.
- [20] Sun Qiushi, Wang Xiaofeng, Li Benxian, *et al.* Acetic acid assistant hydrogenation of graphene sheets with ferromagnetism [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2018, 34(3):344–349. ■
- [19] Fix D, Andreeva D V, Lvov Y M, *et al.* Application of inhibitor-loaded halloysite nanotubes in active anti-corrosive coatings [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(11):1720–1727.
- [20] Shi X, Nguyen T A, Suo Z, *et al.* Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(3):237–245.
- [21] Jing L C, Wang T, Cao W W, *et al.* Water-based polyurethane composite anticorrosive barrier coating via enhanced dispersion of functionalized graphene oxide in the presence of acidified multi-walled carbon nanotubes [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146:105734.
- [22] Li A, Sun M, Ma Z, *et al.* Anticorrosion performance of polyvinyl butyral composite coatings improved by polyaniline-multiwalled carbon nanotubes/poly (methylhydrosiloxane) [J]. *Thin Solid Films*, 2020, 712:138347.
- [23] Yu D, Wang J, Hu W, *et al.* Preparation and controlled release behavior of halloysite/2-mercaptobenzothiazole nanocomposite with calcined halloysite as nanocontainer [J]. *Materials & Design*, 2017, 129:103–110.
- [24] Badiel A, Goldoos H, Ziarani G M. A novel method for preparation of 8-hydroxyquinoline functionalized mesoporous silica: Aluminum complexes and photoluminescence studies [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(11):4912–4918.
- [25] Chen C, Qiu S, Cui M, *et al.* Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene [J]. *Carbon*, 2017, 114:356–366.
- [26] Raps D, Hack T, Wehr J, *et al.* Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024 [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5):1012–1021. ■

(上接第 174 页)